Studien

über

die quantitative Bestimmung der Hexosen

speziell Dextrose, Lävulose und Invertzucker.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 20. Oktober 1900

von

Heinrich Willeke

aus Braunschweig.

München 1900.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Studien

über

die quantitative Bestimmung der Hexosen

speziell Dextrose, Lävulose und Invertzucker.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 20. Oktober 1900

von

Heinrich Willeke

aus Braunschweig.

München 1900.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0018

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Die Hexosen sind in der Natur in grosser Menge besonders im Zellsaft der Pflanzen und hier wieder besonders in den Früchten verbreitete, chemische Verbindungen, welche als Nährstoffe schon längst eine hervorragende Rolle spielen, und bilden schon seit Jahrzehnten ein hervorragendes Forschungsgebiet der analytischen Chemie.

Die schon lange bekannte Eigenschaft des Traubenzuckers, in alkalischer Lösung reducirend auf Kupfersalze zu wirken, wurde zuerst von Trommer zur quantitativen Bestimmung desselben empfohlen; von Barreswell[1]) wurde das Verfahren insofern bedeutend verbessert, als derselbe in der alkalischen Lösung von weinsaurem Kupfer eine haltbare und leicht anzufertigende Probeflüssigkeit fand. Indess war Fehling[2]) der Erste, der einmal eine genaue Vorschrift für die nach ihm noch heute benannte Lösung angab als auch ein festes Reductionsverhältniss zwischen Kupferoxyd und Traubenzucker aufstellte. An Stelle des von ihm angewandten, neutralen weinsauren Kalis führte Bödeker[3]) das Seignettesalz ein, und auch sonst noch wurden von zahlreichen Autoren wie Mohr, Boussingault, Hoppe-Seyler, Gorup-Besánez, Neubauer, Märcker, Allihn, Pasteur etc. andere Vorschriften zur Darstellung dieser Probeflüssigkeit gegeben, die zwar im Princip der Fehling'schen gleich sind, in den Mengenverhältnissen aber sehr von einander abweichen.

---

[1]) Journ. de pharm. 6, p. 361.
[2]) Liebigs Annal. 72, p. 106. 106, p. 75.
[3]) Jahresber. d. Chem. 1855, p. 818.

Bei allen diesen Vorschlägen war stets, beruhend auf der nach Fehlings Angaben ausgeführten Titration bis zum Ausfällen sämmtlichen Kupfers aus der Lösung, das von Fehling festgestellte Reductionsverhältniss zwischen Traubenzucker und Kupferoxyd (1 : 5) als richtig angenommen worden. Erst Soxhlet[1]) hat das Verdienst in seinen eingehenden Arbeiten über diesen Gegenstand bewiesen zu haben, dass die Vorgänge bei der Reduction durchaus sich nicht so einfach darstellen, als man bisher annahm, sondern, dass Concentration und vor Allem die Art des Arbeitens einen grossen Einfluss auf das Resultat haben. Er wies nach, dass das Reductionsverhältniss mit steigender Concentration wächst, dass dasselbe aber auch um so grösser wird, je bedeutender der Ueberschuss an Kupferlösung ist, und dass die Art und Weise des Eintragens der Zuckerlösung sehr wesentlich ist, da die zuerst zugesetzten Tropfen viel stärker reduciren als die späteren, woraus folgt, dass die Zuckerlösung auf einmal zugesetzt werden muss. Soxhlet führte auch die getrennte Aufbewahrung der Kupfersulfatlösung einerseits und der alkalischen Seignettesalzlösung andrerseits ein, da sich die gemischt vorräthig gehaltene Lösung als gar zu wenig haltbar erwiesen hatte, er empfiehlt sogar, auch die Seignettesalzlösung und die Natronlauge getrennt aufzubewahren. Diese maassanalytische Methode, die vor allen den vielen dazu gemachten Verbesserungsvorschlägen doch noch immer den Vorzug verdient, wurde von Märcker[2]) in eine gewichtsanalytische umgewandelt, indem er das abgeschiedene Kupferoxydul mit Wasserstoff zu metallischem Kupfer reducirte und dieses dann zur Wägung brachte.

Diese Methode krankte jedoch noch an manchen Uebelständen, z. B. das Filtriren durch Filtrirpapier, welches zur

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. II, 21, p. 227.

[2]) Oesterr. ungar. Ztschr. f. Zuckerindustr. 7, p. 699.

Lösung von Filtrirpapier oder auch zum theilweisen Zurückhalten von Kupferoxydul im Papier führte, dagegen hat die von Allihn[1]) eingeführte Modification dieser Methode als vorzüglich brauchbar allgemeine Anwendung gefunden. Allihn benutzt zum Sammeln und Reduciren des Kupferoxyduls die von Soxhlet empfohlenen Asbestfilterröhren und wendet eine Kali haltige Fehling'sche Lösung an, während Soxhlet[2]), der ebenfalls diese Methode zur möglichsten Genauigkeit auszubilden trachtete, eine Natron haltige Lösung benutzt, wie er sie bei seiner maassanalytischen Methode anwandte. Beide Autoren geben für die dem erhaltenen Kupfer entsprechenden Dextrose-Mengen Formeln und Tabellen. Auf Grund dieser Methode sind dann später von den verschiedensten Autoren die Reductionswerthe auch der übrigen, für die Praxis in Betracht kommenden Zuckerarten festgestellt.

Im Allgemeinen ist bei Ausführung irgend einer Zuckerbestimmung stets unbedingt erforderlich, genau die Arbeitsweise inne zu halten, die der betreffende Autor vorschreibt unter Anwendung der von demselben benutzten, frisch bereiteten Fehling'schen Lösung, da nur so wirklich genaue Werthe erhalten werden können. — Es finden sich nun in der Literatur einige Widersprüche bezüglich der Allihnschen Methode, die mich veranlassten durch einige Versuche die Frage zu klären: In dem von Wein[3]) zusammengestellten Tabellenwerk findet sich als Vorschrift für die Dextrosebestimmung nach Allihn „2 Minuten kochen lassen nach dem Zusatz der Zuckerlösung", während Allihn in seiner Originalarbeit sofort nach nochmaligem Aufkochen filtriren lässt. Dagegen geben Ost[4]) und Kusserow[5]) an, dass die der

[1]) Journ. f. pr. Chem. II, 22, p. 55.
[2]) Journ. f. pr. Chem. II, 21, p. 229.
[3]) Wein, Tabellen z. quant. Best. der Zuckerarten. Stuttg. 1888.
[4]) Chem. Ztg. 1895, II, p. 1784; p. 1829.
[5]) Kusserow, Wochenschr. f. Brauerei 1895, p. 574.

Tabelle entsprechenden Werthe nur dann erhalten werden, wenn man genau nach Allihns ursprünglicher Vorschrift arbeite. Ich führte nun mit chemisch reiner Dextrose mehrere Bestimmungen sowohl nach der Weinschen Vorschrift wie nach der Allihnschen Originalvorschrift, beide, auch mit frisch bereiteter, Kali haltiger Fehlingscher Lösung, aus und daneben zum Vergleich solche mit Natron haltiger Lösung nach Soxhlets Vorschrift und zum Schluss noch eine Versuchsreihe mit Soxhletscher Lösung und verlängerter Kochdauer, um zu constatiren, in welchem Maasse ein zu lange dauerndes Kochen die Resultate verändert.

Folgende Tabelle veranschaulicht die Resultate in Mittelwerthen von je 2 Bestimmungen.

Angewandte Menge Dextrose	n. Allihns Original gef. Cu	n. Allihn-Wein 2 Min. gekocht gef. Cu	n. Soxhlet 2 Min. gekocht gef. Cu	n. Soxhlet 5 Min. gekocht gef. Cu
mg	mg	mg	mg	mg
50	98.3	100.2	100.5	102.8
75	147.0	149.3	148.8	153.1
100	195.2	197.6	197.2	203
200	377.3	379.5	380.0	387.3

Aus diesen Resultaten folgt, dass die Werthe der Allihnschen Tabelle thatsächlich nur bei einem Arbeiten nach Allihns Originalvorschrift (mit Kali haltiger Lösung und nach dem Aufkochen sofort filtriren) erhalten werden, dass dagegen bei 2 Minuten langem Kochen die Werthe ziemlich mit den nach Soxhlets Methode erhaltenen übereinstimmen. Ein längeres Kochen beeinflusst die Resultate, wie die letzte Versuchsreihe zeigt, in mit der Kupfermenge proportional steigend ungünstiger Weise.

Um die Einwirkung der Luft auf die Lösung während der Reduction und dadurch etwa hervorgerufene, secundäre

Reductionen zu vermeiden, empfahl Kjeldahl[1]) während der Reduction, die er im siedenden Wasserbade ausführte, einen Strom von reinem Wasserstoff durch die Flüssigkeit hindurchzuleiten. Meine nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen ergaben zwar sehr gute Resultate, doch sind solche ja auch schon in kürzerer Zeit nach der Allihnschen Methode zu erhalten, so dass ich glaube, dass im Allgemeinen diese Vorsichtsmaassregel nicht nöthig ist, dass sie dagegen bei absolut genauen Bestimmungen den Vorzug verdient, zumal man sämmtliche reducirende Zuckerarten auf diese Weise mit der gleichen Lösung und nach gleicher Arbeitsweise bestimmen kann, da Kjeldahl auch für diese Tabellen aufgestellt hat.

Wegen einiger Nachtheile, welche die verschiedenen Fehlingschen Lösungen besitzen sollen, besonders weil der starke Alkaligehalt zersetzend auf den Zucker einwirken könnte, sind von verschiedenen Autoren Lösungen empfohlen, die das fixe Alkali durch Alkalicarbonat ersetzen, so von Soldaïni[2]), Striegler[3]) und Anderen. Die eingehendste und vollkommenste Bearbeitung dieser Methode stammt von Ost[4]), die er nach einer von Schmöger[5]) ausgeführten Prüfung etwas modificirte und für die er auch Tabellen der gebräuchlichsten Zuckerarten aufstellte. Seine nunmehrige Vorschrift lautet:

> „17.5 g Kupfersulfat werden in wenig Wasser gelöst, und diese Lösung in eine erkaltete Auflösung von 250 g Kaliumcarbonat und 100 g Kaliumbicarbonat in ca. 500—600 ccm Wasser allmählig eingetragen und schliesslich zum Liter aufgefüllt.

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. 35, 444, 646.
[2]) Ber. 9, 1126.
[3]) Ztschr. f. Zuckerindustr. 39, 775.
[4]) Ber. 23, p. 1035 u. 3003. Chem. Ztg. 1895, II.
[5]) Ber. 24, p. 3610.

100 ccm dieser Lösung werden mit 50 ccm einer 1 % Zuckerlösung 10 Minuten in einem Becherglase auf dem Drahtnetz gekocht, nach dem Abkühlen wird das Kupferoxydul auf einem Asbestfilterrohre gesammelt, einmal mit wenig concentrirter Kaliumcarbonatlösung (zur Verhinderung der Zersetzung der Kupfercarbonatlösung), dann mit Wasser ausgewaschen, und zum Schluss das Kupferoxydul wie bei der Allihnschen Methode zu metallischem Kupfer reducirt und als solches gewogen."

Auch nach dieser Methode machte ich eine Reihe von Bestimmungen, besonders um zu sehen, ob vielleicht hier nicht ein so genaues Innehalten der Arbeitsweise speciell der Erhitzungsdauer nöthig sei. Ich fand, dass die Methode recht gute Resultate gibt, auch dann, wenn man die Erhitzungsdauer um 1—2 Minuten ändert, zugleich fiel mir aber auch ein schon von Schmöger hervorgehobener Uebelstand auf, dass sich nämlich häufig über dem reducirten Kupfer ein feiner, schwarzer Ueberzug bildet, der sich nicht, wie Ost angibt, durch starkes Ausglühen des Rohres vor dem Durchleiten von Wasserstoff vermeiden liess und der auch nicht von der Anwendung unreiner Alkalicarbonate herrühren konnte, wie Ost vermuthete, da stets reinste Salze in Anwendung genommen wurden. Der hierdurch bedingte Fehler ist allerdings nur klein, da dieser schwarze Ueberzug selten mehr als 1—2 mg wog, immerhin büsst die sonst vorzügliche Methode dadurch etwas an Genauigkeit ein. Auch die Haltbarkeit der Lösung, die ja sicher die einer jeden Fehling'schen Lösung bedeutend übertrifft, scheint mir doch nicht ganz unbegrenzt zu sein; es hatte sich nämlich in einer aus reinstem Material hergestellten Lösung (1 Liter) nach 2—3 monatlichem Aufbewahren im Dunklen ein geringer Niederschlag von durchscheinenden bläulich-weissen Flimmern gebildet, der in Wasser und Säuren unlöslich war,

den ich daher auf die Einwirkung der Lösung auf das Glas zurückführe.

Von der Annahme ausgehend, dass der eigenthümliche, über dem Kupfer sich bildende, schwarze Körper vielleicht durch hineingefallene Staubtheilchen oder Einwirkung von Luft und dadurch etwa hervorgerufene, secundäre Reductionen entstanden sein könnte, versuchte ich, um diese Störungen zu verhindern, nach Analogie der Kjeldahlschen Methode die Ostsche Methode zu modificiren. Ich reducirte dementsprechend im Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff in einem Erlenmeyerkolben und zwar wurden zur Feststellung der nothwendigen Erhitzungsdauer folgende Versuche angestellt:

				Im Mittel:
Je 50 mg Dextrose wurden erhitzt	15 Minuten	ergaben met. Cu mg	139.5 140.3	139.9
	20 „		162.0 162.8	162.4
	25 „		164.9 165.3	165.1

Bei 25 Minuten langem Erhitzen wurden demnach annähernd genau dieselben Werthe gefunden, die Ost in seiner Tabelle angibt; da nun hierbei niemals das Auftreten der schwarzen Masse zu bemerken war, so würde in dieser Modification die Ostsche Methode noch grössere Genauigkeit bieten, wenngleich anerkannt werden muss, dass sie ziemlich umständlich und langedauernd ist im Vergleich zur einfachen und schnellen Allihnschen Methode.

Ausser diesen wichtigsten und noch einer ganzen Anzahl ebenfalls auf der Reduction von Kupfersalzlösungen beruhenden Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten sind noch eine Reihe anderer Methoden zu demselben Zwecke empfohlen worden.

Knapp[1]) benutzt die Eigenschaft der Hexosen, metallisches Quecksilber aus alkalischen Quecksilbersalzlösungen auszuscheiden zu einer maassanalytischen Bestimmung, er verwendet eine alkalische Quecksilbercyanidlösung und als Indicator Schwefelammonium, während Sachsse[2]) auf demselben Princip fussend eine alkalische Quecksilberjodidlösung und als Indicator alkalische Zinnchlorürlösung anwendet. Doch haben diese sowie mannigfache andere Methoden, wie die Silbermethode von Tollens[3]), die Ferricyankaliummethode von Gentele[4]), Stahlschmidt[5]) und Sostmann[6]) und andere für die Bestimmung einzelner Zuckerarten keine practische Bedeutung erlangt.

Ausser diesen auf chemischen Reactionen basirenden Bestimmungsmethoden ist natürlich besonders die auf der Eigenschaft der Hexosen das polarisirte Licht zu drehen beruhende „Polarimetrische Bestimmung“ von grosser praktischer Bedeutung und erfreut sich allseitiger Anwendung für alle die Zuckerarten, deren specifisches Drehungsvermögen genau feststeht, wie z. B. Dextrose; für Lävulose dagegen ist dieses leider immer noch nicht der Fall, sind doch die in der Litteratur angegebenen Zahlen, auch der in letzter Zeit nach einheitlichem Verfahren dargestellten Präparate noch schwankend zwischen -81.9 und -93.0^0 ($= \alpha\, D^{20}$), wie folgende Zusammenstellung der neuesten angegebenen Werthe mit zwei eigenen Beobachtungen, die eine von selbst nach dem Verfahren von Hönig und Jesser dargestellter, die andere von einer Lävulose, die von der Firma E. Merck Darmstadt als chemisch rein bezogen war, zeigt.

[1]) Annal. chem. 154, p. 252.
[2]) Sachsse, Farbstoffe, Kohlehydrate, p. 213.
[3]) Ber. 16, p. 921.
[4]) Polyt. Journ. 152, p. 68.
[5]) Ber. I, p. 141.
[6]) Ztschr. d. Zuckerindustr. 22, p. 170.

Sämmtliche Werthe sind bei der Temperatur von 20° und in einer 10% Lösung mit Anwendung von Natriumlicht festgestellt:

Wiechmann[1])	— 81.9°
Jungfleisch-Grimbert[2])	— 90.18°
Hönig-Jesser[3])	— 90.72°
Wohl[4])	— 90.76°
Eigene Beobachtung 1. selbst dargestellte L.	— 91.5°
Eigene Beobachtung 2. von Merck bezogene L.	— 91.0°
Ost[5])	— 92.96° bis — 93.01°

Diese differirenden Angaben, die sich wohl zum grossen Theil auf die grosse Empfindlichkeit der Lävuloselösungen gegen Temperaturschwankungen, theilweise auch wohl auf eine mehr oder weniger vollkommene Reinheit des immerhin nicht ganz leicht darstellbaren Präparates zurückführen lassen, zeigen deutlich, dass die Frage der specifischen Drehung von Lävulose noch nicht als geklärt betrachtet werden kann und in Folge dessen sich natürlich noch keine polarimetrische Bestimmung derselben ausführen lässt.

Aus diesem vergleichenden Ueberblick über die gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden einer einzelnen Zuckerart (Hexose) komme ich zu dem Schluss, dass als einfachste und zuverlässigste bei Verwendung frisch bereiteter Lösungen und bei genauester Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise die Allihn-Soxhletsche Methode bezeichnet werden darf, dass die Ostsche Methode, besonders in der oben angegebenen Modification, jener an Genauigkeit gleichkommt,

[1]) Ztschr. d. Vereins f. Zuckerindustr. 42, p. 445.
[2]) Compt. rend. 108. p. 144.
[3]) Wiener Acad. Ber. 97, 2, p. 534.
[4]) Ber. 23, p. 2090.
[5]) Ztschr. f. anal. Chem. 29, p. 637 und Ber. 24, p. 1636.

nur etwas umständlicher ist, dagegen den Vorzug grösserer Haltbarkeit der Lösung hat und den, dass nach dieser Methode ungefähr die doppelte Menge Kupfer durch die gleiche Zuckermenge abgeschieden wird, als nach der Allihnschen Methode, wodurch ein etwaiger Methodenfehler auf die Hälfte reducirt wird. — Bei Zuckerarten, deren specifische Drehung genau feststeht, ist ihre polarimetrische Bestimmung ebenfalls genau.

Quantitative Bestimmung mehrerer Zuckerarten neben einander.

Während man, wie wir oben gesehen haben, so vorzügliche Methoden besitzt, um einzelne Zuckerarten quantitativ zu bestimmen, lassen die Methoden zur quantitativen Bestimmung mehrerer Zuckerarten neben einander, wie z. B. Dextrose neben Lävulose, die ja häufig als Gemische in der Natur vorkommen, nach den Angaben von König und Karsch[1]) und von anderen Autoren sämmtlich noch sehr viel zu wünschen übrig.

Die älteste derartige Methode stammt von Sieben[2]) und gründet sich auf die leichte Zerstörbarkeit der Lävulose mittels verdünnter Salzsäure in der Wärme.

> Sieben lässt 100 ccm einer Lösung, die 2,5 g des Zuckergemisches enthält, mit 60 ccm einer sechsfach normalen Salzsäure in einem Kolben, dessen Hals ein Trichter locker verschliesst, 3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzen, sofort abkühlen, mit 50—58 ccm sechsfach normaler Kalilauge genau neutralisiren und auf 250 ccm auffüllen. 25 ccm dieser Lösung sollen dann zur Zuckerbestimmung nach Allihn benutzt werden.

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. 34, p. 1.
[2]) Ztschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustr. 34, p. 857.

In künstlichen Gemischen von Traubenzucker und Invertzucker wurden so durchschnittlich 98.56 % des Traubenzuckers wieder gefunden. Sieben fand im Einzelfalle desto mehr Glykose wieder, je weniger Lävulose vorhanden war. Herzfeld[1]) erhielt bei seinen diesbezüglichen Versuchen sogar nur 93.5 % wieder, bei Anwendung von siebenfach normaler Salzsäure und sonst gleicher Arbeitsweise sogar nur 91.3 % Dextrose. Dammüller[2]), der ebenfalls mit Gemischen aus Traubenzucker und Invertzucker diese Methode einer eingehenden Prüfung unterzog, fand, dass schon $1^1/_2$ stündiges Erhitzen ausreichend sei, und er kommt im Gegensatz zu Sieben zu dem Schluss, je mehr Lävulose vorhanden sei, um so weniger Dextrose gehe verloren resp. werde mit zerstört. Beim Invertzuckerverhältniss, also Dextrose und Lävulose zu gleichen Theilen angewandt, fand er nur 1.28 % Dextrose nach der Zerstörungsarbeit zu wenig wieder.

Auch Wiechmann[3]), der in einer sehr eingehenden Arbeit über die Einwirkung der Salzsäure auf Invertzucker, Dextrose und Lävulose gefunden hatte, dass bei gleicher Säuremenge die Zerstörung des Fruchtzuckers von der Kochdauer abhängig sei und umgekehrt, kommt zu dem Schlusse, dass die Methode unanwendbar sei. Da jedoch schon Dammüller constatirt hatte, dass die Methode, je mehr Lävulose zugegen sei, um so genauer wurde, was auch durch Wiechmanns Versuche bestätigt wurde, indem die Resultate dem Ideal am nächsten kamen, bei denen er mehr Lävulose als Dextrose anwendete, so versuchte ich, ob sich diese Methode nicht doch noch wenigstens für gewisse Fälle brauchbar gestalten liesse. Der Thatsache Rechnung tragend, dass sehr häufig in der Natur resp. in den aus Naturproducten gewonnenen Nahrungs-

---

[1]) Ztschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustr. 35, p. 967.
[2]) Ebenda 38, p. 751.
[3]) Ebenda 41 p. 327 u. 727.

und Genussmitteln, wie z. B. im Süsswein, die Lävulose die Dextrose überwiegt, suchte ich nun die Methode für diesen speciellen Fall anwendbar zu machen, was ja nach der oben angeführten, von Dammüller und Wiechmann constatirten Thatsache eine Möglichkeit auf Erfolg bot.

Da Wiechmann gefunden hatte, dass die Dextrose hauptsächlich bei längerer Kochdauer mit zerstört wurde, versuchte ich die Kochdauer noch mehr einzuschränken, die Salzsäuremenge dagegen zu steigern.

Zu dem Zwecke wurden folgende Versuche angestellt mit Gemischen aus reiner Dextrose und reiner Lävulose, welch' letztere nach dem Verfahren von Hönig und Jesser dargestellt war und den von jenen Autoren angegebenen Kupferreductionswerth besass.

50 ccm einer Lösung, die 1 g Dextrose und 1 g Lävulose enthielt, wurden mit 50 ccm einer concentrirten 38% Salzsäure im Wasserbade in einem lose verschlossenem Kolben erhitzt unter zeitweiligem Ergänzen des verdunsteten Wassers und zwar I. $^1/_2$ Stunde, II. 1 Stunde, III. $1^1/_2$ Stunde. Jedesmal wurde sofort abgekühlt, Anfangs mit einer concentrirten, dann mit verdünnter Kalilauge genau neutralisirt und auf je 250 ccm aufgefüllt; je 25 ccm, dieser Lösungen wurden nach dem Filtriren zur Zuckerbestimmung nach Allihn-Soxhlet verwandt (Soxhlets Natron haltige Lösung wurde gebraucht).

Die Resultate veranschaulicht folgende Zusammenstellung:

Wenn sämmtliche Lävulose und nur Lävulose zerstört war, hätte gefunden werden müssen 196.6 mg Kupfer entsprechend 0.1 g Dextrose, es wurden gefunden:

I. nach	$^1/_2$ stünd. Erhitzen	249.9 mg 252.2 mg	Cu =	128.7 mg Dextrose
II. „	1 „ „	i. Mittel 194.1 mg	Cu =	98.7 mg Dextrose
III. „	$1^1/_2$ „ „ „	190.7 mg	Cu =	96.5 mg Dextrose

Hiernach ist nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen noch nicht alle Lävulose zerstört, nach 1 stündigem Kochen wird bis auf 1.3% sämmtliche Dextrose wieder erhalten, während nach $1^1/_2$ Stunden die Zerstörung schon zu weit gegangen ist, indem schon 3.5% Dextrose mit zerstört sind. Es würde also ein 1 stündiges Erhitzen bei dieser Concentration die günstigste Zeitdauer sein. Um nun zu sehen, wie sich diese Abänderung der Methode bei anderen Mischungsverhältnissen von Dextrose und Lävulose verhält, wurden folgende Versuche angestellt, die sämmtlich in derselben Weise wie oben ausgeführt wurden, indem in diesem Falle die Zuckerbestimmungen nach der Allihnschen Methode und mit Allihns Kali haltiger Lösung ausgeführt wurden.

In Arbeit genommen		Verhältniss von	Gefundenes	Entsprechend	Es sollte gefunden werden	Differenz in %
Dextrose	Lävulose	D : L	Cu	Dextrose	Dextrose	
1.25 g	1.25 g	1 : 1	239 mg	123.4 mg	125 mg	1.28
1.00	1.5	1 : $1^1/_2$	193.1	98.9	100	1.15
0.75	1.75	1 : $2^1/_3$	145.6	74.2	75	1.06
0.625	1.875	1 : 3	121.8	62.0	62.5	0.8
1.75	0.75	$2^1/_3$: 1	315.8	165.2	175	5.6

Es zeigt sich mithin auch hier die eigenthümliche Thatsache, dass je mehr die Lävulose die Dextrose überwiegt, um so genauer die Dextrosemenge nach der Zerstörungsarbeit wiedergefunden wird. Bei dem Verhältniss von Dextrose zu Lävulose 1:3 wird nur 0.8% an Dextrose zu wenig wieder erhalten, während dagegen beim Ueberwiegen von Dextrose die Differenz schon 5.6% beträgt, wie aus dem letzten Versuch hervorgeht; ziemlich denselben Werth hatte auch Dammüller unter gleichen Verhältnissen aber mit anderer Arbeitsweise erhalten.

Für alle Fälle anwendbar zur quantitativen Bestimmung von Dextrose neben Lävulose ist die Methode hiernach sicher

nicht, meines Erachtens lässt sie sich aber sehr gut verwerthen in allen denjenigen Fällen, wo die Lävulose die Dextrose überwiegt, sind doch die Differenzen zwischen den Idealwerthen und den gefundenen nur zwischen 0.8 — 1.3%, von den Verhältnissen Dextrose : Lävulose = 1 : 1 bis 1 : 3. Diese Fehler sind aber jedenfalls nicht bedeutender als die der sonst bisher noch gebräuchlichen Methoden, die später besprochen werden sollen.

Man hätte demnach z. B. bei einem Süsswein, wo die Eruirung des Dextrose-Lävulose-Verhältnisses eine grosse Bedeutung hat, sich durch das Ergebniss der Polarisation zu überzeugen, ob die Drehung nach links eine bedeutendere ist als die des Invertzuckers d. h. ob mehr Lävulose als Dextrose im Wein enthalten ist, im zutreffenden Falle könnte man dann die Zerstörungsmethode in der oben angegebenen Weise in Anwendung bringen.

Mit einem Malaga von der Firma Zweifel (Lenzburg—Malaga), der obiger Voraussetzung entsprach, wie wohl die meisten Süssweine, wurde die praktische Anwendbarkeit dieser Methode versucht und stimmten die erhaltenen Werthe annähernd überein mit den Werthen, die nach zwei anderen später zu besprechenden Methoden gefunden wurden.

Folgende kleine Tabelle enthält die nach den einzelnen Methoden erhaltenen Werthe:

Die ersten Bestimmungen sind mit einer nach der Reichsvorschrift (für die Weinuntersuchung) verdünnten und entfärbten Weinlösung ausgeführt. Zur Zerstörungsarbeit wurden 20 ccm des Weins entgeistet, von Gerb- und Farbstoff befreit und auf 100 ccm aufgefüllt — mit 50 ccm dieser Lösung und 50 ccm Salzsäure wurde dann die Zerstörung vorgenommen und auf 250 ccm nach dem Abkühlen und Neutralisiren aufgefüllt, mit 25 ccm dieser Lösung, entsprechend 1 ccm Wein, wurde dann die Zuckerbestimmung nach Allihn ausgeführt:

nach Allihn gewogenes Kupfer 303.8 mg			
als Invertzucker berechnet nach Meissl			16.12 %
nach dem maassanalytischen Verfahren von Soxhlet-Sachsse		Dextrose	6.18 %
		Lävulose	10.1 %
Polarisation αD^{15} —6,0°			
nach Neubauer's indirecter Methode berechnet		Dextrose	6.3 %
		Lävulose	9.7 %
nach der Zerstörung erhaltenes Kupfer	117.5 mg	Dextrose	5.98 %
entsprechend Dextrose 59.8 mg	daraus berechnet	Lävulose	10.24 %

Ausser dieser, in letzter Zeit wohl kaum noch angewandten Methode von Sieben kommen noch zwei Methoden in Betracht, die jetzt meist im Gebrauch sind, nämlich die Sachsse-Soxhletsche und die Neubauersche Methode, die beide oben bereits erwähnt und zum Vergleich herangezogen wurden.

Die Methode von Sachsse-Soxhlet[1]) beruht auf der Verschiedenheit der Reductionsverhältnisse, welche Dextrose und Lävulose sowie Invertzucker gegen Fehlingsche und Sachssesche Lösung zeigen;

die Neubauersche Methode ist dagegen eine indirecte und beruht auf der Combination der chemischen und optischen Bestimmung.

Was die Sachsse-Soxhletsche Methode betrifft, die übrigens v. Lippmann in seinem Werke über die Zuckerarten ebenso wie die Neubauersche nur ganz annähernde Verfahren nennt, so habe ich dieselbe unter Anwendung von reiner Dextrose, Lävulose und eines Gemisches gleicher Theile dieser anstatt Invertzucker einer sehr eingehenden Prüfung unterzogen und dabei verschiedene, zum Theil schon bekannte Mängel an derselben gefunden:

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. 16, p. 121; 20, p. 447 u. 450.
[2]) Ber. 10, p. 827.

1. Die von Sachsse für die Lävulose gefundenen Zahlen, 40 ccm der Lösung entsprechen 0.0888 Lävulose, stimmten für die von mir angewandten, oben bereits erwähnten Lävulosepräparate nicht.

   Es entsprachen bei beiden Präparaten 40 ccm Sachsse'sche Lösung 10.2 ccm 1% Lävuloselösung, mithin 0.102 Lävulose.

   Es erklärt sich diese Abweichnng wohl aus den Verschiedenheiten, die bei den bislang angewandten Präparaten auch in der Polarisation sich äussern, wie die oben gegebene Zusammenstellung zeigt.
2. Die von Sachsse empfohlene Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung ist ausserordentlich wenig haltbar, denn nach mehrwöchiger Aufbewahrung an dunklem Orte mit dieser Lösung ausgeführte Bestimmungen zeigten wesentliche Differenzen gegenüber solchen, die mit frisch bereiteter Lösung ausgeführt waren.
3. Die Lösung ergab z. B. den richtigen Dextrosereductionswerth auch nur dann, wenn vollkommen reines und lufttrockenes Quecksilberjodid in genau abgewogener Menge angewandt wurde.

   Es ergab aber eine Untersuchung mehrerer als rein bezogener Handelspräparate stets statt des theoretischen Gehaltes an Quecksilber von 44.15% nur einen solchen von 41.0—42.0%. Dieser Umstand lässt es geboten erscheinen, das Quecksilberjodid stets selbst herzustellen, obwohl in Folge des lange dauernden Auswaschens und des ohne Temperaturerhöhung zu bewirkenden, ebenfalls langwierigen Trocknens die Darstellung ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt.
4. Auch der von Sachsse gebrauchte Indicator leidet ausser der Ungenauigkeit, die jede Tüpfel-Titrir-Methode in sich birgt, besonders noch an dem Uebelstand der schlechten Haltbarkeit. Schon nach ganz

kurzer Zeit scheidet sich ein grau-schwarzer Niederschlag ab, der, falls er übersehen würde, natürlich die Endreaction nicht deutlich erkennen liesse.

In ähnlicher Weise äusserte sich M. Barth[1]) in einem auf der Landshuter Versammlung der bayrischen Vertreter der angewandten Chemie gehaltenen Vortrage über diese Methode folgendermaassen:

„Das Verfahren hat den Nachtheil der Titrirmethoden, dass dem subjectiven Ermessen und der Beobachtungsschärfe des Chemikers die Beurtheilung der Endreaction überlassen ist. Könnte die Reduction der alkalischen Quecksilberlösung durch Zuckerlösungen unter denselben Verhältnissen, wie sie Kjeldahl für die Kupferlösung gegeben hat, in ein gewichtsanalytisches Verfahren umgewandelt werden, so wäre ein vorzügliches Verfahren für die gewichtsanalytische Bestimmung beider Zuckerarten neben einander gegeben. Dem steht vorläufig noch die Flüchtigkeit des abgeschiedenen Quecksilbers entgegen, die es nöthig machen würde, es vollständig in eine nichtflüchtige Quecksilberverbindung etwa HgS überzuführen, hiedurch aber wird die Bestimmung wieder complicirt. Dennoch bin ich damit beschäftigt, die Ausführbarkeit dieses Verfahrens zu prüfen."

Leider war es Herrn Prof. Barth nicht vergönnt, dieses Vorhaben auszuführen, da er durch den Tod leider zu früh seinen Arbeiten entrissen wurde.

Auch die andere noch in Betracht kommende Methode, nämlich die indirecte von Neubauer, prüfte ich auf ihre Brauchbarkeit. Ich fand den schon bekannten Uebelstand bestätigt, dass die für die Gesammtzuckermenge nach der Meisslschen Tabelle als Invertzucker aus den erhaltenen

[1]) Bericht über die Landshuter Versammlung, 1897.

Kupferreductionswerthen berechneten Zahlen nur dann wirklich zutreffen, wenn Dextrose und Lävulose thatsächlich im Invertzuckerverhältniss vorliegen. Je mehr die eine Zuckerart die andere überwiegt, um so ungenauer wird die Bestimmung der einzelnen Zuckerarten.

Man soll nach Fresenius[1]) diesen Fehler vermeiden können, wenn man die Gesammtzuckerbestimmung nicht gewichts- sondern maassanalytisch nach Soxhlet vornimmt, doch glaube ich, dass die hierauf gegründete Berechnung ebenso wie die der Sachsse-Soxhletschen Methode aus dem Grunde nicht zutreffend sein kann, weil in beiden von der falschen Voraussetzung ausgegangen wird, dass die Reductionsfactoren für Fehlingsche sowie Sachssesche Lösung constante seien — die dort angegebenen Factoren stimmen doch aber nur genau für 1 g, in jedem anderen Falle ändert sich aber das Reductionsverhältniss, wie Soxhlet in seiner eingehenden Arbeit über diesen Gegenstand nachwies. Ausserdem wird aber ein jedes auf der Polarisation beruhende Verfahren solange ungenau sein, als die zu Grunde gelegten Rechnungsfactoren noch nicht sicher feststehen, wie in diesem Falle die specifische Drehung der Lävulose.

In folgender Tabelle sind einige nach den beiden Methoden ausgeführte Bestimmungen zum Vergleich neben einander gestellt:

Angewandte Menge		Verhältniss	Gefundenes Cu n. Allihn	Entsprech. Invertzucker	Maassanalyt. nach Soxhlet-Sachsse		Polarisation t. 15°	Nach Neubauer berechnet	
Dextr.	Lävul.	D : L			Lävul.	Dextr.		Dext.	Läv.
g	g		mg	g					
0.25	0.5	1 : 2	337.0	0.744	0.490	0.258	—0.34°	0.263	0.476
0.2	0.6	1 : 3	356.8	0.7912	0.582	0.209	—0.46°	0.214	0.579
0.15	0.6	1 : 4	334.3	0.7368	0.580	0.158	—0.49°	0.162	0.577

[1]) Fresenius, Anleitung zur Untersuchung des Weines, p. 86.

Mein Bestreben ging nun dahin, die von Barth als erwünscht bezeichnete Umwandlung der maassanalytischen Quecksilbermethode in eine gewichtsanalytische zu versuchen.

Da bereits ein derartiges Verfahren, allerdings auf anderer Grundlage beruhend, von Hager[1]) ausgearbeitet ist, das in der Praxis aber gar nicht angewendet wird, so prüfte ich zuerst dieses auf seine eventuelle Anwendbarkeit.

Hager verwendete eine Lösung, die im Liter 30 g Quecksilberoxyd, 30 g Natriumacetat, 25 g conc. Essigsäure und 50 g Chlornatrium enthält; auf je 1 g zu erwartenden Zuckers lässt er 200 ccm zusetzen und 1—2 Stunden im Wasserbade erwärmen, dann das abgeschiedene Quecksilberchlorür abfiltriren, mit Salzsäure, Wasser und nachher mit Alkohol auswaschen, trocknen und wägen; 1 g Dextrose sollen nach Hager's Angaben 5.4 g Quecksilberoxyd reduciren und 5.85 g Quecksilberchlorür liefern. Mehrere nach dieser Methode ausgeführte Versuche mit 1% Dextroselösung ergaben im Allgemeinen keine befriedigenden Resultate. Einmal erfordert die Methode eine sehr lange Arbeitsdauer (1—2 Stunden), dann ist der Punkt, an welchem die Reaction beendet ist, durch mehrere herausgenommene Proben zu bestimmen — meist war nach einer Stunde die Reduction noch nicht vollständig — hierbei sind doch entschieden leicht Verluste zu befürchten, wie denn auch die Differenzen zwischen mehreren Parallelversuchen 3% und mehr betrugen. Vor Allem ist aber keine Constanz in der Reduction vorhanden, so dass eine einfache Berechnung nicht möglich ist.

Die Methode wird also höchstens zu annähernden Werthen führen.

Während ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. 17, p. 780.

war, wurde von Ph. Chapelle[1]) „eine neue Methode zur gewichtanalytischen Bestimmung der reducirenden Zuckerarten, basirend auf der Anwendung der Centrifuge“ veröffentlicht.

Da dieselbe auch das Problem der Umwandlung der Sachssesche Methode in eine gewichtsanalytische zu lösen schien, so versuchte ich ihre Anwendung.

Das Verfahren ist Folgendes:

„25 ccm einer Kupferlösung, für die Chapelle eine eigene Vorschrift gibt, nämlich im Liter zu lösen 35 g Kupfersulfat, 92 g Weinsäure, 115 g Natrium- und 70 g Kaliumhydroxyd, werden in einem ca. 50 ccm fassenden Centrifugenröhrchen mit der Zuckerlösung gemischt, das Gesammtvolumen auf 37.5 ccm gebracht, dann in einem Chlorcalciumbade bei 110° zum Sieden erhitzt, 2 Minuten im Sieden erhalten und centrifugirt. Nach 3—4 Minuten soll der Niederschlag so fest an der Glaswandung haften, dass die Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser abgespült und abermals centrifugirt; dann wird die Röhre bei 150—180° im Luftbade getrocknet, was in 3 Minuten geschehen ist, und nach dem Erkalten gewogen.“

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung mit alkalischer Quecksilberlösung benutzt Chapelle folgende abgeänderte Sachssesche Lösung: im Liter sind gelöst 22.7 g Quecksilberjodid, 40 g Jodkalium und 100 g Kali. Auch hier lässt er in derselben Weise 25 ccm der Lösung mit der Zuckerlösung und Wasser auf 37.5 ccm verdünnt, im Chlorcalciumbade 2 Minuten kochen, decantiren, nach der Centrifugation, nochmals mit heissem Wasser centrifugiren und in derselben Weise wie das Kupferoxydul trocknen. Da das

[1]) Annal. de Chem. anal. appl. V, 2, 3, 4. Ref. Ch. Centr.-Bl. 1889, II, 1034.

Quecksilber bei 150° merklich flüchtig ist, soll man, wie Chapelle vorschreibt, das Rohr möglichst schnell aus dem Trockenkasten entfernen.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der Methode habe ich genau nach Chapelles Vorschrift verschiedene Analysen von Dextroselösungen bekannten Gehaltes gemacht — die Resultate waren durchweg negativ.

Vor allen Dingen haftet trotz mehrfach wiederholten und langanhaltenden Centrifugirens weder das Kupferoxydul noch das metallische Quecksilber so fest an der Wandung des Glascylinders, dass man ohne etwas vom Niederschlage mit zu verschütten die Flüssigkeit abgiessen könnte. Dann genügt auch einmaliges Auswaschen mit Wasser nicht, um die anhaftenden Lösungen vollkommen zu entfernen, nach zweimaligem Auswaschen ergab nämlich das Waschwasser noch schwache Kupfer- wie Quecksilberreaction. Dann liegt die Gefahr sehr nahe, dass das Kupferoxydul beim Trocknen sich oxydirt und das Quecksilber sich verflüchtigt. Von dem ersten Umstande konnte ich mich zwar nicht überzeugen, da es mir überhaupt nicht gelang mit der zur Verfügung stehenden Centrifuge (Dr. Gerbers Centrifuge rapid, v. Hugershoff, Leipzig) das Kupferoxydul zum vollständigen Anhaften an die Gefässwand zu bringen, dagegen war es mir möglich das Quecksilber in der beschriebenen Weise zur Wägung zu bringen.

Die Resultate von mehreren Bestimmungen stimmten jedoch wenig mit den von Chapelle angegebenen Werthen überein.

Angewendete Dextrose	Gewogenes Quecksilber	Chappelles Werthe
mg	mg	mg
100	{ 229.8 { 226.0	238
50	{ 130.7 { 127.3	135.5

Die Verschiedenheit meiner Resultate und der von Chapelle gefundenen, sowie auch der Unterschied zwischen meinen Parallelbestimmungen ist folgendermaassen erklärlich:

Ich hatte das Auswaschen bis zum Verschwinden der Quecksilberreaction im Waschwasser fortgesetzt, während Chapelle sich mit einem einmaligen Auswaschen, was entschieden nie genügt, begnügte. Besonders ist aber die Flüchtigkeit des metallischen Quecksilbers bei der von Chapelle vorgeschriebenen Temperatur die Ursache auch der Differenzen meiner eigenen Parallelbestimmungen, indem sich das Quecksilber einmal als feiner Beschlag an die Glaswand angesetzt hatte und dann weniger flüchtig war, während das andere Mal ein Theil zu kleinen Kügelchen zusammengelaufen war, die an ihrer glänzenden Oberfläche bedeutend flüchtiger sind als das amorphe graue Quecksilber. Theilweise ist auch die Verschiedenheit der Resultate dadurch zu erklären, dass sich kaum bemerkbare Spuren Quecksilbers nicht mit der Hauptmenge abgesetzt hatten, sondern als ein feiner Hauch an der Oberfläche schwammen und natürlich mit abgegossen wurden.

Mitunter waren diese Spuren nur dadurch zu erkennen, dass ich die Flüssigkeit in eine grosse Porzellanschale goss, worin dann die feinen Häutchen von Quecksilber bei schräg auffallendem Lichte deutlich zu sehen waren; noch besser gelingt dieses, wenn man die Flüssigkeit langsam aus der Schale ausgiesst und dann vorsichtig absoluten Alkohol hineinlaufen lässt, an der Berührungsstelle von Alkohol und zurückgebliebenen Spuren Wasser sieht man ganz deutlich die Quecksilbertheilchen schwimmen.

Die Methode scheint mir hiernach keine brauchbare zu sein und bedeutet sie auf keinen Fall eine Verbesserung. J. Mayrhofer[1]) beurtheilt sie folgendermaassen:

[1]) Ztschr. für Nahrungs- und Genussmittel 1900, p. 447.

„Die von Chapelle für verschiedene Zuckerarten aufgestellten Formeln erlauben nur eine sehr annähernde Berechnung des Zuckers, da, wie bekannt, die Reaction nicht proportional den Zuckermengen verläuft. Ausserdem wird unter Umständen durch beigemengte organische Substanzen das Gewicht des ausgeschiedenen Kupferoxyduls beeinflusst werden, was ja bekanntlich dazu geführt hat, das ausgeschiedene Oxydul im Luftstrom auszuglühen."

Nachdem sich somit die bisher bestehenden derartigen Verfahren als nicht anwendbar erwiesen hatten, ging ich nun daran direct das Sachssesche Verfahren auszubilden. Dieser Umwandlung steht, wie Barth hervorhob, besonders die grosse Flüchtigkeit des metallischen Quecksilbers entgegen. Ich versuchte daher zuerst, ob sich nicht das Quecksilber auf irgend eine Weise zur Wägung bringen liesse, ohne das Trocknen bei höherer Temperatur vorzunehmen, was sich ja bei der Methode von Chapelle als fehlerhaft erwiesen hatte, resp. ich versuchte den Grad der Flüchtigkeit des metallischen Quecksilbers unter verschiedenen Umständen festzustellen.

Zu dem Zweck sammelte ich es auf einem Asbestfilterrohr, analog dem von Soxhlet und Allihn eingeführten, nur präparirte ich dasselbe auf etwas andere Weise.

Zu unterst im Rohr wurde bester langfaseriger Asbest, der mit Salpetersäure und Kalilauge wiederholt nach einander behandelt war, in einer Schicht von etwa 3—4 cm Höhe mässig fest gestopft, und darüber eine Schicht von etwa 1—2 cm Höhe ganz kurzfaserigen Asbests, der in gleicher Weise wie der erste gereinigt war, geschichtet. Durch das Rohr wurde dann so lange heisses Wasser gegossen, bis auch beim Absaugen mit der Luftpumpe keine Asbestfasern mehr mit hindurchgerissen wurden. Die Stopfung musste dann so sein, dass das Wasser ohne Anwendung der Saug-

pumpe eben hindurchlief. Das Wasser wurde jetzt durch kräftiges Absaugen möglichst entfernt und die letzten Antheile desselben durch zwei bis dreimaliges Nachspülen mit vollständig wasserfreiem Alkohol vertrieben, auch letzterer möglichst gut abgesaugt, seine letzten Spuren durch zweimaliges Hindurchsaugen von vollkommen wasserfreiem, über metallischem Natrium getrockneten Aether entfernt, auch dieser gut abgesaugt und durch Hindurchsaugen eines langsamen Stromes von Luft, die durch Silbernitratlösung, Kalilauge und starke Schwefelsäure geleitet war, vollständig von dem letzten Aether befreit. Nach kurzem Aufbewahren im Exsiccator wurde das Röhrchen gewogen und das Trocknen im Luftstrom bis zur Gewichtsconstanz wiederholt.

Auf derartig präparirten Röhrchen wurde metallisches Quecksilber gesammelt, in derselben Weise, wie die Austrocknung des Rohres erfolgt war, getrocknet und gewogen. Das Quecksilber war durch vollständige Reduction mit überschüssiger Zinnchlorürlösung aus Quecksilberchlorid-Lösungen bekannten Gehaltes erhalten worden; die Filtration wurde in der Weise vorgenommen, dass durch gelindes Absaugen zuerst die klar über dem abgesetzten Quecksilber stehende Flüssigkeit abfiltrirt wurde; nachdem ich mich dann erst vergewissert hatte, dass weder Asbestfäserchen noch Quecksilber durch das Rohr mit hindurchgerissen waren, was bei mangelhaft sorgfältiger Präparirung des Rohres möglich ist, wurde durch Nachspülen mit warmen Wasser das feinvertheilte graue, metallische Quecksilber ebenfalls auf das Asbestrohr gebracht und in die obere lockere Asbestschicht hineingesaugt und schliesslich nach dem Auswaschen mit Wasser in der oben beschriebenen Weise getrocknet. Die Ergebnisse der Versuche verglichen mit der mit gleicher Quecksilberchloridlösung ausgeführten gebräuchlichsten Quecksilberbestimmungsmethoden sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

Angewandte Menge $HgCl_2$	Gefundenes Hg	Berechnetes Hg	Gefundenes		Berechnetes	
			Hg Cl	Hg S	Hg Cl	Hg S
0.27	0.2003	0.200	0.2329	0.2307	0.2355	0.232
0.27	0.2026	0.200	0.2337	0.2298	0.2355	0.232
0.27	0.1993	0.200	0.2335	0.230	0.2355	0.232
0.27	0.2018	0.200				

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, sind die Werthe für Quecksilber im Allgemeinen recht gute, doch zeigt sich bei einigen ein ziemlich beträchtliches Mehr, was ich auf hartnäckig vom metallischen Quecksilber zurückgehaltenen Aether zurückführte. Ich versuchte daher das definitive Trocknen noch auf andere Weise auszuführen. Das von Soxhlet angewandte Durchleiten von Wafferstoff führte zu keinen besseren Resultaten. — Soxhlet[1]) hatte nämlich, wie ich erst während der Ausführung dieser Arbeit zufällig in der Litteratur fand, ebenfalls einmal den Versuch gemacht, das abgeschiedene Quecksilber (bei der Sachsseschen Methode) auf einem Asbestfilter zur Wägung zu bringen, und wie er angiebt, geht dasselbe in einer ähnlich der von mir versuchten Weise sehr gut.

Bei den bisherigen Versuchen war das Trocknen stets bei gewöhnlicher oder in Folge der schnellen Aetherverdunstung sogar ziemlich erniedrigter Temperatur erfolgt, jetzt versuchte ich daher auch den Grad der Flüchtigkeit des fein vertheilten, grauen Quecksilbers bei etwas erhöhter Temperatur festzustellen. Ich bediente mich zu dem Zweck eines Trockenkastens mit Thermoregulator und stellte die Temperatur mittelst ganz kleiner Flamme (Mikrobrenner) genau auf 40° ein, also etwas über den Siedepunkt des Aethers. In diesem Kasten getrocknete Röhren zeigten fast stets schon nach 10 Minuten, nachdem vorher der Aether möglichst gut ab-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II, 21, p. 240.

gesaugt war, Gewichtsconstanz, immer aber nach halbstündiger Aufbewahrung darin. Die Beständigkeit des Quecksilbers in dieser Form bei 40° (auch bis 45° konnte ich die Temperatur ohne Schaden steigern) wurde durch 2—3 stündiges Aufbewahren der Röhren mit Quecksilber in dem Trockenkasten, ohne Gewichtsabnahme zu beobachten, constatirt. Die beste Art, das Quecksilber zu trocknen, ist demnach: 10 Minuten bis ½ Stunde Aufbewahren der Röhren im Trockenkasten bei 40—45°.

Hauptsächlich ist aber, wie auch Soxhlet betonte, bei dieser Methode zu beachten, dass das Quecksilber nicht zu einem oder mehreren Tropfen auf der Oberfläche zusammengelaufen ist, ein Umstand, der sehr leicht eintritt, wenn die Asbestschicht an der Oberfläche zu fest gestopft ist, wesshalb es sich empfiehlt, dieselbe jedesmal vor dem Gebrauch etwas aufzulockern. Auch wenn die Quecksilbermenge zu gross ist und wenn die Temperatur beim Trocknen 50° übersteigt, tritt dieser Uebelstand sehr leicht ein, der aus dem Grunde stets zu Fehlern Veranlassung gibt, weil, sobald sich ein Tropfen gebildet hat, das Quecksilber wieder sehr leicht flüchtig wird, so dass dann selbst schon nach dem Aufbewahren im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur ständig Gewichtsabnahme zu constatiren ist, während sonst selbst nach wochenlangem Verweilen im Exsiccator keine Gewichtsabnahme des Röhrchens bemerkbar war.

Nachdem so eine, wie ich glaube, sehr gute Wägungsform des metallischen Quecksilbers gefunden war, wurde versucht, dieselbe bei der Sachsseschen Methode anzuwenden. Zu dem Zweck wurden, wie Sachsse vorschreibt, 40 ccm der gemischten Lösung mit 10 ccm einer Zuckerlösung bekannten Gehalts ca. 2 Minuten in einer Schale gekocht, und das ausgeschiedene Quecksilber nach dem oben beschriebenen Verfahren zur Wägung gebracht. Die erhaltenen Resultate geben folgende Zusammenstellung:

Angewandte Menge Dextrose mg	Kochdauer Minuten	Gefundenes Quecksilber mg
50	2	138.4 145.7 141.0
50	3	139.0 142.3 146.8

Bei diesen Versuchen, bei denen sich die Flüssigkeit ganz dunkelgelb färbte, waren, wie die Tabelle zeigt, die Differenzen zwischen allen Bestimmungen ziemlich beträchtliche; sie sind wohl zum grossen Theil darauf zurückzuführen, dass sich mit dem Quecksilber eine gelbliche unlösliche Substanz ausgeschieden hatte, vermuthlich in Folge der Einwirkung des Alkalis auf den Zucker oder in Folge Zersetzung des Quecksilberjodids. Diese Substanz war durch Auswaschen nicht zu entfernen. Ausserdem trübte sich beim Auswaschen des Quecksilbers das Filtrat, so dass man nicht deutlich sehen konnte, ob Quecksilber mit durch den Asbest hindurchgegangen sei. Bei noch längerem Erhitzen auch in stärkerer Verdünnung (auf 100 ccm Gesammtvolumen gebracht) zeigte sich dieser Uebelstand in noch höherem Maasse.

Angewandte Menge Dextrose mg	Erhitzungsdauer Minuten	Gefundenes Quecksilber mg
50	20	192.7 189.0
50	25	197.9 191.7
50	30	198.3 192.0
50	32	200.2 196.8
50	40	207.3 203.1

Es zeigt sich demnach, dass bei einem Erhitzen auf freiem Feuer keine gleichmässigen Resultate sich erhalten lassen, es wurde daher bei den folgenden Versuchen im Wasserbade erhitzt und zwar bei 20—40 Minuten Erhitzungsdauer.

Da sich auch bei diesen Versuchen häufig die störende Ausscheidung bemerkbar machte, die verhindert zu erkennen, wann die Reduction beendet ist, so glaubte ich unter diesen Umständen die Sachssesche Methode für ungeeignet zur Umwandlung in eine gewichtsanalytische auf dieser Basis wenigstens halten zu müssen. — Aus diesem Grunde ging ich daran, das Verfahren mit der Knappschen Quecksilbercyanidlösung zu versuchen, da hier einmal das nicht so leicht zersetzliche Quecksilbercyanid und besonders auch ein bedeutend geringerer Gehalt an Alkali vorhanden ist, nämlich nur 13.3 g Natriumhydroxyd im Liter, während Sachsses Lösung 80 g Kaliumhydroxyd enthält. Nachdem sich auch hier wie bei den Versuchen mit Sachssescher Lösung ein Kochen auf offener Flamme als ungeeignet erwiesen hatte zur Ausführung der Reduction, da die erhaltenen Resultate von Parallelversuchen zu grosse Abweichungen ergaben, so wurde das Erhitzen im siedenden Wasserbade versucht, und ergaben die Versuche, wie folgende Zusammenstellung zeigt, 15—20 Minuten als die geeignetste Erhitzungsdauer.

Angewandte Menge Dextrose mg	Erhitzungsdauer Minuten	Gefundenes Quecksilber mg	Mittel mg
50	10	177.8 180.3	178.6
50	15	187.2 189.0	188.1
50	20	187.5 189.2	188.3

In diesem Falle war weder ein störendes Zersetzungsproduct aufgetreten, noch trübte sich das Filtrat.

Merkwürdiger Weise gelang es Soxhlet nicht, das Quecksilber aus der Knappschen Lösung zur Wägung zu bringen da es, wie er angibt, stets durch den Asbest mit hindurchging; dieses war bei meinen anfänglichen Versuchen metallisches Quecksilber in dieser Weise zu sammeln auch der Fall, da ich damals noch die mit weniger Asbest gestopften Röhrchen anwandte, bei den späteren Versuchen mit mehr Asbest enthaltenden Röhren dagegen nur noch äusserst selten und nur dann, wenn die Präparirung des Rohres nicht in der richtigen Weise erfolgt war. Vor allen Dingen tritt dieser störende Uebelstand aber sehr leicht dann ein, wenn man die heisse Flüssigkeit, in der das Quecksilber in sehr fein vertheiltem Zustande sich befindet, direct auf das Asbestfilter bringt und absaugt.

Aus dem Grunde kühlte ich stets den Kolben, in dem die Reduction vorgenommen war, sofort nach dem Herausnehmen aus dem Wasserbade in einem Strom kalten Wassers (ca. 2 Minuten) ab und goss dann die klare, über dem am Boden haftenden Quecksilber stehende Flüssigkeit auf das Asbestfilter. Nach zwei bis dreimaligem Decantiren mit warmen Wasser zum Auswaschen spülte ich dann erst das Quecksilber auf das Asbestfilterrohr, in deren oberer lockerer Schicht dasselbe dann fein vertheilt sich eingelagert hatte, ohne eine compacte Oberfläche zu bilden, wodurch das Zusammenlaufen zu Tropfen wirksamst hintangehalten wird. Um zu constatiren, dass sämmtliches Quecksilber aus dem Kolben entfernt sei, wurde derselbe mit wenigen Tropfen absoluten Alkohols ausgespült — die geringsten zurückgebliebenen Spuren sind auf diese Weise noch wahrzunehmen, wie ja schon oben bei der Methode Chapelle beschrieben wurde.

Es waren die so erhaltenen Werthe, wie auch aus den

folgenden mit anderen Zuckermengen erhaltenen Resultaten hervorgeht, im Allgemeinen schon als ganz gute zu bezeichnen, doch betrug die Differenz zwischen mehreren Parallelversuchen immer noch 1.5—3 mg, ja sogar 4 und 5 mg.

Angewandte Menge Dextrose mg	Gefundenes Quecksilber mg	Quecksilber im Mittel mg
30	107.3 108.7 110.0	108.6
70	270.3 267.9 265.4	267.8

Diese Differenzen konnte ich mir, da stets unter vollständig gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, sogar mit genauem Innehalten der Erhitzungsdauer (15 Minuten), der Dauer des Abkühlens (2 Minuten) und der Dauer des Filtrirens (5 bis 7 Minuten) nur durch die störende Einwirkung der Luft während der Reduction oder durch eventuelle Verflüchtigung des Quecksilbers aus dem offenen Kolben erklären. Um diese Störungen zu vermeiden, modificirte ich das Verfahren in folgender Weise, zum Theil nach Analogie der Kjeldahlschen Methode, indem ich einmal während der Reduction reinen Wasserstoff durch die Flüssigkeit leitete und dadurch die Einwirkung der Luft verhinderte, dann, indem ich die Reduction in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler vornahm. Durch Ausspülen des Kühlrohres mit warmen Wasser nach Beendigung des Erhitzens wurde etwa verflüchtigtes und im Kühlrohr sublimirtes Quecksilber zurückgespült, und auf diese Weise ein Verlust durch Verflüchtigen des Quecksilbers unmöglich gemacht. Mit dieser Modification gelang es mir, die Differenzen zwischen den Parallelbestimmungen in den meisten Fällen auf ungefähr 1 mg herabzudrücken.

Bei der jetzt vorgenommenen Feststellung des Reductionswerthe für eine grössere Anzahl verschiedener Dextrosemengen zeigte es sich, dass die Genauigkeit der Methode, sowie eine Gesetzmässigkeit in der Reduction nur innerhalb ganz bestimmter Grenzen vorhanden ist, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Dextrose.

Angewandte Menge Dextrose mg	Gefundenes mg	Quecksilber im Mittel mg
15	45.7 40.3	
20	69.0 66.3	
25	88.2 87.6	88
30	108.0 108.7 107.5	108
35	127.4 128.7 128.1	128
40	148.7 147.5 147.8	148
45	168.3 167.8	168
50	187.9 188.7 187.3	188
55	207.3 208.5	208
60	228.9 227.6 227.0	228
65	247.1 248.6	248
70	267.4 268.0 268.7	268

Angewandte Menge Dextrose mg	Gefundenes Quecksilber mg	im Mittel mg
75	288.2 287.9	288
80	304.8 307.6	—
85	325.1 322.0	—
90	340.3 346.6	—
95	358.0 353.6	—
100	376.3 370.9	—

Hiernach ergibt sich also eine Gleichmässigkeit in den Parallelbestimmungen wie auch eine gleichmässig ansteigende Vermehrung der Reductionswerthe von 5 zu 5 mg nur bei Anwendung von Dextrosemengen, die zwischen 25 und 75 mg liegen.

Diese eigenartige Thatsache erklärt sich folgendermaassen: Bei der Anwendung von Dextrose-Mengen unter 25 mg war die Abscheidung von Quecksilber so gering, dass es nicht gelang, dasselbe gleichmässig zum Absetzen zu bringen, sondern es blieb in ausserordentlich feiner Vertheilung theilweise in der Flüssigkeit suspendirt und ging in Folge dessen meist mit durch das Asbestfilter hindurch. Die Ungleichmässigkeit der Resultate bei Anwendung grösserer Dextrosemengen als 75 mg erklärt sich daraus, dass bei den hierbei erhaltenen grossen Quecksilbermengen (über 300 mg) fast stets das Quecksilber zu kleineren oder grösseren Kugeln zusammenlief, wodurch es dann, wie ja oben bewiesen, sehr leicht flüchtig wurde.

Bei den nun folgenden Feststellungen der Reductionswerthe für Lävulose und Invertzucker wurden daher nur

für die zwischen diesen Extremen liegenden Mengen die Reductionswerthe aufgesucht, indem stets genau nach derselben Methode wie bei Dextrose verfahren wurde.

Lävulose.

Angewandte Menge Lävulose mg	Gefundenes Quecksilber mg	im Mittel mg
25	82.8 83.5	83
30	101.5 102.7	102
35	121.8 121.5	121.5
40	140.5 140.8 141.9	141
45	161.1 160.2	160.5
50	179.0 180.0 180.8	180
55	198.9 199.7	199.5
60	219.0 219.2	219
65	237.8 239.1	238.5
70	258.0 257.6 258.5	258
75	277.0 276.8 277.9	277.5?

Invertzucker.

Die Werthe für Invertzucker wurden theilweise zweimal festgestellt.

Einmal wurde eine 1% aus reinem Rohrzucker durch Inversion nach Soxhlet's Vorschrift hergestellte Lösung angewendet (I).

Das zweite Mal eine Lösung, die chemisch reine Dextrose und Lävulose zu gleichen Theilen enthielt (II).

I.

Angewandte Menge Invertzucker mg	Gefundenes Quecksilber mg	im Mittel mg
30	104.3 105.2 104.8	105
40	144.1 144.7 145.0	144.5
50	184.5 183.7 184.0	184
60	223.4 223.5	223.5
70	261.9 263.7	263

II.

Angewendete Menge Dextrose + Lävulose mg	Gefundenes Quecksilber mg	im Mittel mg
15 + 15	105.5 104.4	105
25 + 25	184.3 184.0	184
30 + 30	223.0 223.6	223.5

Bei diesen Bestimmungen des Invertzuckers fällt einmal die Thatsache auf, dass die Werthe für denselben genau in der Mitte liegen zwischen den Dextrose- und Lävulosewerthen, was bei den Kupferwerthen

niemals der Fall ist, andrerseits bietet die genaue Uebereinstimmung der mit den beiden verschiedenen Lösungen (I und II) erhaltenen Werthe den schlagendsten Beweis für die Zusammensetzung des Invertzuckers aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose, dann aber auch noch den Beweis, dass nach dem Soxhletschen Inversionsverfahren die genaueste Herstellung einer Invertzuckerlösung aus Rohrzucker möglich ist.

Die definitive Vorschrift für die Methode, nach welcher obige Werthe erhalten wurden, würde folgende sein:

„50 ccm einer Lösung, die im Liter 10 g Quecksilbercyanid und 13.3 g Natriumhydroxyd enthält, werden mit 10 ccm einer ca. 0.5% Zuckerlösung in einem grossen Erlenmeyerkolben gemischt. Letzterer ist mit einem doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossen, dessen eine Bohrung ein Rückflusskühler verschliesst, während durch die andere ein Glasrohr bis fast auf den Boden des Kolbens führt. Der Kolben wird 15 Minuten in ein lebhaft siedendes Wasserbad eingetaucht, während durch das Glasrohr ein Strom reinsten Wasserstoffs durch die Flüssigkeit hindurchgeht. Nach Umfluss dieser Zeit wird der Kolben aus dem Wasserbade entfernt, durch das Kühlrohr werden ca. 25 ccm warmen Wassers gegossen und der Kolben ca. 2 Minuten in kaltem Wasser abgekühlt. Inzwischen ist ein Asbestfilterrohr in folgender Weise präparirt. Ueber eine Schicht langfaserigen, gereinigten, nicht zu fest gestopften Asbests von ca. 3—4 cm Höhe wird eine solche von lockerem, kurzfaserigen Asbest geschichtet (ca. 1—2 cm hoch). Der Asbest wird mit Alkohol und Aether, die beide vollkommen wasserfrei sind, vom letzten Wasser befreit, und das Röhrchen bei 40° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Auf diesem Rohr wird das Quecksilber, nachdem die obere Asbestschicht etwas aufgelockert ist, gesammelt, gut ausgewaschen, wasserfrei ge-

macht mit Alkohol und Aether und dann ebenfalls bis zur Gewichtsconstanz bei 40° getrocknet."

Diese Methode kommt in der Genauigkeit der erhaltenen Werthe der Allihnschen gleich und nimmt auch bei einiger Uebung nicht mehr Zeit in Anspruch als diese, besitzt dagegen den Vorzug der besseren Haltbarkeit der Lösung und den, dass mit einer Lösung und nach einer Methode die Bestimmung aller Zuckerarten ausführbar ist.

Die erhaltenen Werthe für die 3 Zuckerarten wurden in ein Coordinatensystem eingetragen und daraus die allgemeine Formel für Dextrose, Lävulose und Invertzucker berechnet.

I. Dextrose (y) Hg = x = 4 y — 12.
II. Lävulose (y) Hg = x = 3,89 y — 14.
III. Invertzucker (y) Hg = x = 3.94 y — 13.

Um nun zu sehen, wie sich diese Methode in ihrer Anwendung auf Mischungen von Dextrose und Lävulose verhält, und um ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung dieser beiden Zuckerarten neben einander festzustellen, wurde eine Versuchsreihe mit Mischungen von Dextrose und Lävulose in verschiedenen Verhältnissen angestellt. Zum Vergleich wurden daneben mit denselben Zuckermengen die Kupferwerthe nach der Kjeldahl'schen Methode festgestellt, da Barth sein Problem ja auf die Combination dieser Methode mit einer erwünschten Quecksilberwägungsmethode gründete, und da bei den Kjeldahl'schen Werthen analog den meinigen wenigstens annähernd die Kupferwerthe des Invertzuckers die Mitte bilden zwischen den Dextrose- und Lävulosewerthen.

Angewandte Menge Dextrose + Lävulose			Verhältniss	Gefundenes Kupfer	Quecksilber
mg		mg	D : L'	mg	mg
30	+	30	1 : 1	126.1	223.5
20	+	30	1 : 1½	104.5	182.7
20	+	40	1 : 2	124.2	226
15	+	45	1 : 3	122.6	221.3
20	+	50	1 : 2½	143.9	260.8
40	+	20	2 : 1	128.7	225.1
45	+	15	3 : 1	129.5	225.7
50	+	20	2½ : 1	149.5	264.5

Aus diesen Versuchen geht Folgendes hervor:

1. In Mischungen von Dextrose und Lävulose, welche von dem Invertzuckerverhältniss (1 : 1) abweichen, reduciren die einzelnen Zuckerarten anders als wenn sie einzeln sich in Lösung befinden, indem sie sich in ihrem Reductionsvermögen gegenseitig beeinflussen.
2. Diese Beeinflussung ist interessanter Weise bei der Quecksilbermethode gerade die umgekehrte, wie bei der Kjeldahlschen Methode; während nämlich bei der letzteren die Kupfermenge, die ein Gemisch liefert, kleiner ist als man nach den Constanten der Componenten erwarten sollte, ist die Quecksilbermenge bei der anderen Methode grösser als vorauszusehen war.
3. Diese Thatsache gibt Veranlassung, sämmtliche bisher gebräuchliche Methoden zur Bestimmung mehrerer Zuckerarten neben einander als fehlerhaft zu erklären, da sie alle die Reductionsconstanten der einzelnen Zuckerarten zur Berechnung heranziehen, während dieselben doch, wie oben gezeigt, in Mischungen keine Giltigkeit besitzen können.
4. Das Problem Barth's kann hiernach theoretisch als gelöst betrachtet werden, indess ist

trotzdem eine praktische Anwendung dieser Lösung zur Bestimmung mehrerer Zuckerarten neben einander aus folgenden Gründen vorläufig noch unmöglich. Einmal fehlt noch ein dritter Werth, nämlich der für den Gesammtzuckergehalt. Dieser wurde bislang stets maassanalytisch, auf Invertzucker bezogen, erhalten, es erhellt aber aus obigen Ausführungen, dass dieser stets unrichtig ist, sobald das Verhältniss der beiden Zuckerarten vom Invertzuckerverhältniss abweicht. Es würde vielleicht ein reducirbarer Körper zu suchen sein, bei dem Dextrose und Lävulose einen gleichen Reductionswerth besitzen, da dieselben aber bei sämmtlichen bisher bekannten Methoden abweichend von einander reduciren, so ist diese Möglichkeit als ziemlich unwahrscheinlich anzusehen; zumal sich auch bei verschiedenen, von mir angestellten Versuchen ergab, dass eine Aenderung der Concentration resp. des Ueberschusses an Kupfer wie Quecksilberlösung nicht zu diesem Ziele führt. Dann sind aber auch, wie aus der Zusammenstellung der Mischungswerthe ersichtlich ist, die Differenzen der Kupfer- wie der Quecksilberwerthe zwischen mehreren Mischungen ganz verschiedenen Gehalts zu gering, als dass sich in der Praxis mit Hilfe dieser Methode und der Kjeldahlschen, wie es Barth erhofft hatte, eine genaue Bestimmung von Dextrose und Lävulose ausführen liesse, indess wäre eine theoretisch ganz interessante Berechnung auf Grund obiger Formeln sicher möglich.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Professor Dr. A. Hilger meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die bereitwillige Förderung meiner Studien, sowie besonders für die liebenswürdige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.